

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-135935

(43)Date of publication of application : 19.07.1985

(51)Int.Cl.

G03C 1/71  
G08F 2/46  
G08L 79/08  
G03C 1/68  
G03F 7/00

(21)Application number : 58-244259

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 26.12.1983

(72)Inventor : OBAYASHI GENTARO  
UMEMOTO SUSUMU  
HIRAMOTO YOSHI

## (54) POLYMER COMPOSITION SENSITIVE TO CHEMICAL RAY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polymer composition having superior sensitivity to chemical rays by blending a polymer having specified principal structural units with a compound dimerizable or polymerizable under chemical rays and contg. an unsatd. bond and an amino group or a quaternized salt thereof, an aromatic secondary or tertiary amino compound nonsensitive to chemical rays, and an o-quinonediazido compound.

CONSTITUTION: This polymer composition is obtd. by blending a polymer having principal structural units represented by formula I (where R1 is a ter- or quaternary org. group having two or more carbon atoms, R2 is a bivalent org. group having two or more carbon atoms, R3 is H or an ammonium ion, and n is 1 or 2) with a compound dimerizable or polymerizable under chemical rays and contg. an unsatd. bond and an amino group or a quaternized salt thereof, an aromatic secondary or tertiary amino compound nonsensitive to chemical rays, and an o-quinonediazido compound. In order to improve the heat resistance of the polyimide polymer, the polymer is preferably provided with a structure in which the bonding of R1 to a carbonyl group in the principal chain of the polymer and the bonding of R2 to an amido group in the principal chain of the polymer are carried out directly from an aromatic ring or an aromatic heterocyclic ring.

+ CONE-UCNE-R'-NH-)

(CONH)

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-135935

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)7月19日

G 03 C 1/71  
C 08 F 2/46  
C 08 L 79/08  
G 03 C 1/68  
G 03 F 7/00

7267-2H  
7102-4J  
7342-4J  
7267-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 化学線感応性重合体組成物

⑯ 特 願 昭58-244259

⑰ 出 願 昭58(1983)12月26日

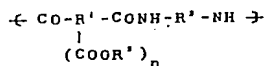
⑱ 発 明 者 大 林 元 太 郎 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
⑲ 発 明 者 梅 本 晋 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
⑲ 発 明 者 平 本 叔 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
⑳ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

明 細 書

1. 発明の名称 化学線感応性重合体組成物

2. 特許請求の範囲

(i) (a) 一般式



で表わされる構造単位 (I) を主成分とするポリマ (但し、式中 R<sup>1</sup> は少なくとも2個以上の炭素原子を有する3価または4価の有機基、R<sup>2</sup> は少なくとも2個以上の炭素原子を有する2価の有機基、R<sup>3</sup> は水素またはアンモニウムイオンを表わす。n は1または2である) と、

(b) 化学線により2量化または重合可能な不飽和結合及びアミノ基またはその4級化塩を含む化合物 (II) と、

(c) 化学線不感応性の芳香族第2級または第3級アミノ化合物 (III) と、

(d) オルソキノンジアジド化合物 (IV) とからなる化学線感応性重合体組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

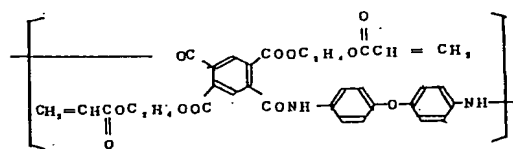
本発明は耐熱性ポリマの前駆体であつて、化学線感応性に優れた重合体組成物に関するものである。

〔従来技術〕

化学線、特に光感応性を付与したポリイミド前駆体組成物としては、半導体の絶縁層やバツシベーション層用に開発された次のものが知られている。

(a) ポリアミド酸と1~5重量%の重クロム酸塩とからなる組成物 (例えばUSP3623870)

(b) 下式



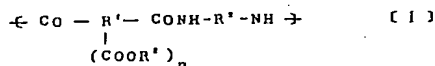
で例示されるような構造のエステル基で感光性基を導入したポリイミド前駆体組成物 (例えばUSP3,957,512, USP4,040,831)。

(c) ポリアミド酸に化学線により2量化又は重合可能な炭素-炭素二重結合およびアミノ基又はその四級化塩を含む化合物を添加した組成物(例えば特開昭54-145794)。

これらはいずれも適当な有機溶剤に溶解したワニス状態で基板に塗布、乾燥して塗膜とした後に、適当なフォトリソマスクを介して紫外線照射した後に現像し、リンス処理して所望のレリーフ・パターンを得ている。

パターン化したポリイミド前駆体の被膜はさらに適当な加熱処理を行なうことにより耐熱性を有するポリイミド被膜としている。

しかし、かかる従来の組成物は光で直接パターン化し得るが次の欠点を有している。すなわち、(a)においては組成物の安定性が著しく悪く、ポリアミド酸と重クロム酸の混合後ただちに使用する必要があり、工業的な利用には大きな制約となるという欠点がある。またパターン化した膜中に無機イオンが存在するため、無機イオンの存在が信頼性に悪影響を及ぼす半導体用途には不適である。



で表わされる構造単位(I)を主成分とするポリマ(但し、式中 R' は少なくとも2個以上の炭素原子を有する3価または4価の有機基、R'' は少なくとも2個以上の炭素原子を有する2価の有機基、R' は水素またはアンモニウムイオンを表わす、n は1または2である)と。

(b) 化学線により2量化または重合可能な不飽和結合及びアミノ基またはその4級化塩を含む化合物(II)と。

(c) 化学線不反応性の芳香族第2級または第3級アミノ化合物(III)と。

(d) オルソキノンジアジド化合物(IV)

とからなる化学線反応性重合体組成物を特徴とするものである。

本発明における構造単位(I)を有するポリマ(以後、ポリイミド系ポリマ前駆体と呼ぶ)とは、前記一般式で示される構造を有し、加熱あるいは適当な触媒によりイミド環や、その他の環状構造

をつた。

(b)においては、ポリマは主として、感光性基と2酸塩化物基を有する化合物とジアミンとを反応させることによつて重合しており、その製造工程が複雑であるばかりでなく、脱塩酸によつて生じる塩素イオンが膜中に残るために半導体用途では信頼性に悪影響を及ぼす可能性があつた。

(c)に記した材料はこれらの欠点を改良した材料であるが、これらにおいてもその感度がいずれも数百 J/m<sup>2</sup> 程度と低く半導体工業で通常用いられている露光装置で処理するには不十分である。

〔発明の目的〕

本発明は、上記従来技術の欠点を解消せしめ、耐熱性ポリマの前駆体において、化学線に反応性の優れた重合体組成物を提供せんとするものである。

〔発明の構成〕

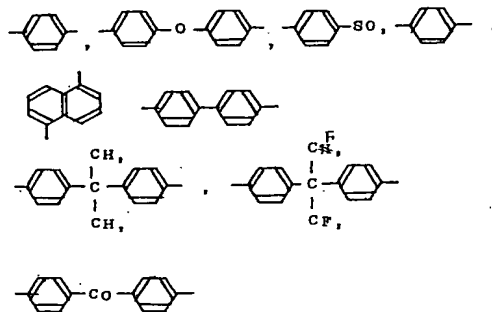
本発明は上記目的を達成するため次の構成、すなわち、

(a) 一般式

を有するポリマ(以後、ポリイミド系ポリマと呼ぶ)となり得るものである。

上記構造単位(I)中、R' は少なくとも2個以上の炭素原子を有する3価または4価の有機基である。ポリイミド系ポリマの耐熱性の面から、R' はポリマ主鎖のカルボニル基との結合が芳香族環あるいは芳香族複素環から直接行なわれる構造を有するものが好ましい。従つて R' としては、芳香族環又は芳香族複素環を含有し、かつ炭素数6〜30の3価または4価の基が好ましい。

R' のより好ましい具体的な例としては、

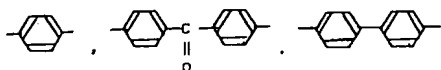


(式中、結合手はポリマ主鎖のカルボニル基との結合を表わし、カルボキシル基は結合手に対してオルト位に位置するが、この結合手は上記構造式には記載していない)。

などが挙げられるが、これらに限定されない。

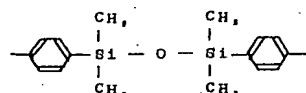
また構造単位(1)を有するポリマは、 $R^1$ がこれらのうちただ1種から構成されていてもよいし、2種以上から構成される共重合体であつてもよい。

$R^1$ として特に望ましいものは、

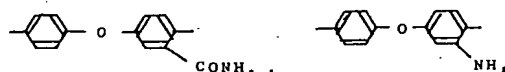


である(但し式中、結合手の定義については前述と同様である)。

上記構造単位(1)中、 $R^1$ は少なくとも2個以上の炭素原子を有する2価の有機基であるが、ポリイミド系ポリマとした時の耐熱性の面から、ポリマ主鎖のアミド基との結合が芳香族環あるいは芳香族複素環から直接行なわれる構造を有するものが好ましい。従つて  $R^1$  としては芳香族環又は芳



(式中、結合手は主鎖のアミド基との結合を表わす)などが挙げられる。また、これらがポリイミド系ポリマの耐熱性に悪影響を与えない範囲内でアミノ基、アミド基、カルボキシル基、スルホンアミド基などの核置換基を有していても差支えない。これらの核置換基を有するものの内で特に好ましい例として



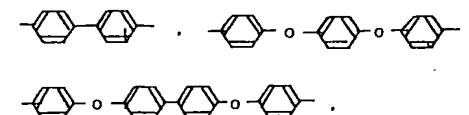
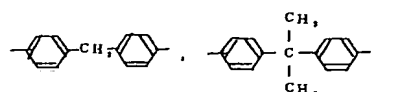
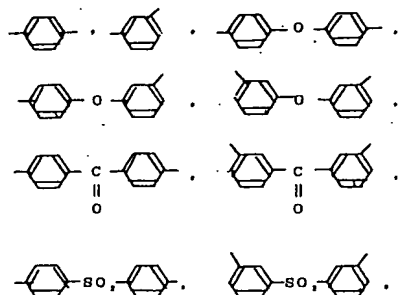
が挙げられる。

構造単位(1)を有するポリマは、 $R^1$ がこれらのうちただ1種から構成されていてもよいし、2種以上から構成される共重合体であつてもよい。

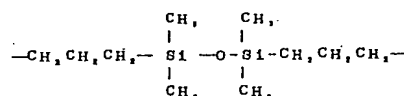
さらに、ポリイミド系ポリマの接着性を向上させるために、耐熱性を低下させない範囲で  $R^1$  と

芳香族複素環を含有し、かつ炭素数6~30の2価の基が好ましい。

$R^1$ の好ましい具体的な例としては、



して、シロキサン構造を有する脂肪族性の基を共重合することも可能である。好ましい具体例として



などが挙げられる。

構造単位(1)を主成分とするポリマの具体的な例として、

ピロメリット酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、

ピロメリット酸二無水物および3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、

3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、

3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、

3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物および3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカ

ルボン酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、

ピロメリット酸二無水物と3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、

ピロメリット酸二無水物および3,3', 4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と3,3'- (又は4,4'-)ジアミノジフェニルスルホン、

3,3', 4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と3,3'- (又は4,4'-)ジアミノジフェニルスルホン、

3,3', 4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と3,3'- (又は4,4'-)ジアミノジフェニルスルホン、

3,3', 4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物および3,3', 4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と3,3'- (又は4,4'-)ジアミノジフェニルスルホン、

ピロメリット酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルおよびビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、

ピロメリット酸二無水物および3,3', 4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と3,3'- (又は4,4'-)ジアミノジフェニルスルホンおよびビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、

3,3', 4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と3,3'- (又は4,4'-)ジアミノジフェニルスルホンおよびビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、

3,3', 4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と3,3'- (又は4,4'-)ジアミノジフェニルスルホンおよびビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、

3,3', 4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物および3,3', 4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と3,3'- (又は4,4'-)ジアミノジフェニルスルホンおよびビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン

などから合成されたポリアミド酸が好ましく用いられる。

ピロメリット酸二無水物および3,3', 4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルおよびビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、

3,3', 4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルおよびビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、

3,3', 4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルおよびビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、

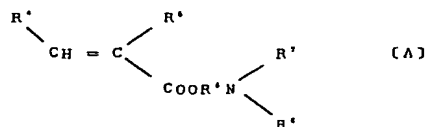
3,3', 4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物および3,3', 4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルおよびビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、

ピロメリット酸二無水物と3,3'- (又は4,4'-)ジアミノジフェニルスルホンおよびビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、

構造単位〔I〕を主成分とするポリマとは、構造単位〔I〕のみから成るものであつてもよいし、他の構造単位との共重合体であつてもよい。共重合に用いられる構造単位の種類、量は最終加熱処理によつて得られるポリイミド系ポリマの耐熱性を著しく損わない範囲で選択するのが望ましい。ポリイミド酸、ポリエステルアミド酸の構造単位が典型的な例として挙げられるが、これらには限定されない。

化学線により2量化又は重合可能な不飽和結合及びアミノ基又はその4級化塩を含む化合物〔II〕とは、1分子中に炭素-炭素二重結合とアミノ基又は4級化したアミノ基を含む化合物である。

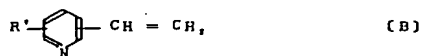
下記的一般式(A)



(ここで R<sup>1</sup> は水素又はフェニル基, R<sup>2</sup> は水素又は炭素数1~6の低級アルキル基, R<sup>3</sup> は置換又

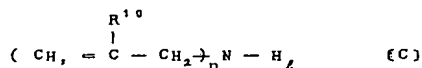
は無置換の炭素数2～12の炭化水素基、 $R'$ 、 $R''$ は置換又は無置換の炭素数1～6のアルキル基を各々表わす)と、

一般式(B)



(ここで  $R'$  は無置換又は置換の炭素数1～6のアルキル基を表わす)と、

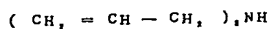
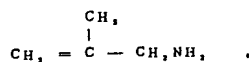
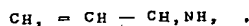
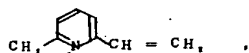
一般式(C)



(ここで、 $R^{10}$  は水素又はメチル基を表わし、 $n + 1 = 3$ 、 $n = 1 \sim 3$ である)

あるいはこれらの四級化塩などが好ましく用いられる。

好ましい具体的な例として

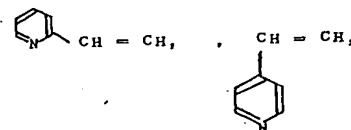
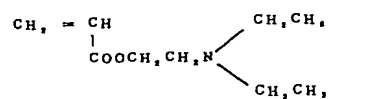
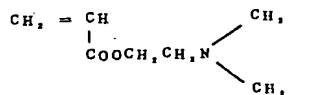
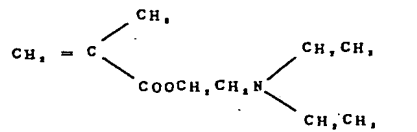
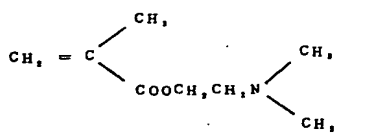


などが挙げられるが、これらに限定されない。

化学線感応性の面から、とくに不飽和基としてアクリル基又はメタクリル基を有するアミノ化合物が望ましい。

アミノ基が四級化されていない化合物の場合は構造単位(I)の  $R'$  が水素のものと組合せるのが望ましい。アミノ基が四級化されている化合物の場合は構造単位(I)の  $R'$  がアンモニウム・イオンのものと組合せるのが望ましい。

化合物(II)は構造単位(I)を主成分とするポリマの全カルボキシル基(又はその塩)の0.05当量以上、好ましくは0.3当量以上で、かつ2倍当



量以下でポリマと混合されているのが望ましい。この範囲をはずれると化学線感応性が悪くなつたり、現像時間、温度などの現像条件の許容巾が狭くなつたりするおそれがあるので注意を要する。

尚、化合物(II)にこれと共重合しうるモノマとして、例えば好ましくはモノマレイミド、ポリマレイミドあるいはこれらの置換体を併用して用いると化学線感応性が向上してより好ましい。

化学線不感応性の芳香族第2級又は第3級アミノ化合物(III)とは、本発明の目的を達成する程度の照射量では化学線による直接的な化学変化、例えば光化学的な変化を生じないような化合物である。このような化合物(III)としては例えば化学線により容易に2量化又は重合可能な不飽和結合や、アミノ基のついた芳香核に共役したケトン性のカルボニル基は当然分子中に存在しない化合物といえる。本発明にいう化学線不感応性の芳香族第2級又は第3級アミノ化合物(III)としては、芳香核とその芳香核と直接結合したアミノ基を有し、そのアミノ基の少なくとも1個の水素を置換又は無

置換のアルキル基で置換した化合物をさす。

ここでいう芳香核とはベンゼン核、ナフタレン核などをさす。これら芳香核は、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基などの置換基すなわち、通常この種の感光組成物の露光に用いる程度の照射量では二量化等の光化学変化を生じないような置換基で置換されていてもよい。

また、 $-\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{SO}_2-$ 基、 $-\text{O}-$ 基などの簡単な2価の基を介して置換または無置換の他の芳香核と結合していてもよい。通常炭素数6~30、好ましくは6~15のものである。アミノ基に結合しているアルキル基は鎖状であつてもよいし、アミノ基の窒素原子を含む環状（環の中に酸素、イオウ、窒素などのヘテロ原子を含んでいてもよい）を呈していてもよく、極性の置換基を有していてもよい。そして通常炭素数1~12、好ましくは1~6のものが用いられる。

アミノ化合物〔II〕の好ましい具体的な例としては、N-フェニルエチルアミン、N-フェニルジエチルアミン、N-フェニル-N-エチルベンジ

ルアミン、N-フェニルモルホリン、3-エチルアミノ-p-クレゾール、N-フェニル-N-(2-シアノエチル)エチルアミン、N-フェニルエタノールアミン、N-フェニル-N-メチルエタノールアミン、N-フェニル-N-エチルエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-(3-メチルフェニル)ジエタノールアミン、N-(4-メチルフェニル)ジエタノールアミン、N-フェニルジイソプロパノールアミンなどが挙げられる。

上記アルキル基が結合したアミノ基を有する芳香族第2級または第3級のアミノ化合物のうちでアルキル基に極性の置換基を有するものがより好ましく、とくに極性の置換基として水酸基を有するアミノ化合物すなわち、アミノ基の少なくとも1個の水素を水酸基を有するアルキル基で置換した芳香族アミノ化合物が最も好ましい。

具体的にはN-フェニルエタノールアミン、N-フェニル-N-エチルエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-(3-メチル

フェニル)ジエタノールアミン、N-(4-メチルフェニル)ジエタノールアミンなどが挙げられる。

化合物〔II〕は構造単位〔I〕を主成分とするポリマの重量に対し0.1重量%以上混合するのが望ましく、より好ましくはポリマの重量に対し0.5重量%以上で、かつ20重量%以下の割合で混合するのがよい。この範囲をはずれると化学線感応性が悪くなつたり、現像時間、温度などの現像条件の許容巾が狭くなつたりするおそれがあるので注意を要する。

オルソキノンジアジド化合物〔IV〕とは、分子中にオルソキノンジアジド基を1つ又はそれ以上含有する化合物である。

オルソキノンジアジド基としてはベンゼン系、ナフタレン系、キノリン系などが用いられる。ベンゾキノンジアジド又はナフトキノンジアジドが好ましく用いられるが、安定性の良い(1,2)-ナフトキノン-(2)-ジアジド基が特に好ましく用いられる。

オルソキノンジアジド化合物〔IV〕としては、

通常、前記オルソキノンジアジドのスルホン酸誘導体とアミノ化合物とからなるオルソキノンジアジドスルホン酸アミド化合物あるいは、ヒドロキシ化合物とからなるオルソキノンジアジドスルホン酸エステルが好ましく用いられる。

例えば、

(1,2)-ナフトキノン-(2)-ジアジド-(4)-スルホン酸または、

(1,2)-ナフトキノン-(2)-ジアジド-(5)-スルホン酸と、アンモニア、メチルアミン、エタノールアミン、アニリン、2-ヒドロキシアニリン、3-ヒドロキシアニリン、4-ヒドロキシアニリン、2,6-ジヒドロキシアニリン、2,5-ジヒドロキシアニリン、O-アミノ-p-クレゾール、p-アミノ安息香酸、3-アミノ-4-ヒドロキシ-2-フェニルなどから選ばれたアミノ化合物とからなるスルホン酸アミド化合物、または、

前記ナフトキノンジアジドスルホン酸誘導体と、エチレングリコール、グリセロール、フェノール、

カテコール、ヒドロキノン、p-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシベンズアミド、p-ヒドロキシベンゼンスルホンアミド、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、などから選ばれたヒドロキシ化合物とからなるスルホン酸エステル化合物が好ましく用いられるが、これらに限定されない。

これらオルソキノンジアジドスルホン酸アミド化合物あるいはオルソキノンジアジドスルホン酸エステル化合物は、通常、オルソキノンジアジドスルホン酸の酸クロリドと、アミノ化合物又は、ヒドロキシ化合物の縮合反応によつて製造される。オルソキノンジアジド化合物(Ⅳ)は、構造単位(Ⅰ)を主成分とするポリマの重量に対し、0.1重量%以上加えるのが望ましく、より好ましくはポリマの重量に対し、0.5重量%以上で30重量%以下の割合で加えるのがよい。この範囲をはずれると、現像性や組成物の安定性に悪影響を及ぼすおそれがあるので注意を要する。

化合物(Ⅳ)は1種類のみを用いてもよいし、また2種あるいはそれ以上の種類を併用してもよい。

次に本発明の組成物の使用方法について説明する。本発明の組成物は化学線を用いた周知の微細加工技術でパターン加工が可能である。

まず本発明の組成物を適当な支持体の上に塗布する。塗布方法としては、スピンナーを用いた回転塗布、スプレーコータを用いた噴霧塗布、浸漬、印刷、ロールコーティングなどの手段が可能である。塗布膜厚は塗布手段、組成物の固型分濃度、粘度によつて調節することができる。

本発明の組成物を塗布する支持体の材質としては、例えば金属、ガラス、半導体、金属酸化物絶縁体(例えば、 $TiO_2$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $SiO_2$ 、など)、窒化ケイ素などが挙げられる。

本発明の組成物の塗膜又は加熱処理後のポリイミド被膜と支持体との接着性を向上させるために適宜接着助剤を用いることもできる。

接着助剤として、オキシプロビルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、γ-アミノプロビルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロビルトリメトキシシラ

本発明の組成物の一製造方法について説明する。

まず溶媒中でジアミン化合物と酸二無水物を反応させ、構造単位(Ⅰ)を主成分とするポリマを得、次にこの溶液に化合物(Ⅱ)、(Ⅲ)および(Ⅳ)、必要に応じて他の添加剤を溶解調合することにより製造することができる。なお、上記のポリマとして固体状のポリイミド酸ポリマあるいは、反応後に溶液から分離精製したポリマを再溶解して用いても差支えない。

上記製造方法で用いる溶媒としてはポリマの溶解性の面から極性溶媒が好ましく用いられ、特に非プロトン性極性溶媒が好適である。非プロトン性極性溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホロトリアミド、セーブチロラクトンなどが好ましく用いられる。

他の添加剤としては、増感剤、共重合モノマーあるいは基板との接着改良剤を感度と耐熱性が大幅に低下しない範囲で含んでいてもよい。

ンなどの有機ケイ素化合物あるいは、アルミニウムモノエチルアセトアセテートジイソプロピレート、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)などのアルミニウムキレート化合物あるいはチタニウムビス(アセチルアセトネート)などのチタニウムキレート化合物などが好ましく用いられる。

次に上記支持体上で塗膜となつた本発明の組成物に所望のパターン状に化学線を照射する。化学線としてはX線、電子線、紫外線、可視光線などが例として挙げられるが、紫外線および短波長の可視光線、すなわち波長範囲で300nm~500nmが好ましい。

ついで未照射部を現像液で溶解除去することによりレリーフ・パターンをうる。現像液はポリマの構造に合せて適当なものを選択する。

現像液は本組成物の溶媒であるN-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチ



ルアセトアミド、ジメチルスルホオキシド、ヘキサメチルスホルトリアミドなどを単独あるいはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、水、メチルカルビトール、エチルカルビトールなどの組成物の非溶媒との混合液として用いることができる。又アンモニア水やその他のアルカリ水溶液が使用可能な場合が多い。

現像は上記の現像液を塗膜面にスプレーする、あるいは、現像液中に浸漬する、あるいは浸漬しながら超音波をかけるなどの方法によつて行なうことができる。

現像によつて形成したレリーフ・パターンは、ついでリンス液により洗浄することが好ましい。リンス液には現像液との混和性の良いメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、酢酸ブチルなどが好ましく用いられる。

上記の処理によつて得られたレリーフ・パターンのポリマは耐熱性を有するポリイミド系ポリマの前駆体であり、加熱処理によりイミド環やその他の環状構造を有する耐熱ポリマとなる。

を含む化合物(II)と芳香族第2級又は第3級アミノ化合物(III)とオルソキノンジアジド化合物(IV)とから化学線感応性の組成物としたので、周知の化学線感応剤であるオルソキノンジアジドを用いた組成物に比べて大幅に感度が向上するという予想外の効果を得ることができたものである。

なお、本発明で用語の定義は次の通りである。

耐熱性とは、窒素雰囲気中、200℃で1時間加熱しても形成したレリーフ・パターンのぼけや熱減量がほとんどないことをいう。

次に、実施例に基づいて本発明の実施態様を説明する。

#### 実施例1

ジアミノジフェニルエーテル68gをN-メチル-2-ピロリドン600gに溶解し、アミン溶液を調合した。ベンゾフェノンテトラカルボン酸二酸無水物108gを加えて分散し、ついで50℃で3時間反応させることにより、30℃で20ボアズのポリマ溶液(A)を得た。

溶液(A)40gとジエチルアミノエチルメタクリ

レートを5.6gを混合し、ついでN-フェニルジエタノールアミン0.3gと、(1,2)-ナフトキノン-(2)-ジアジド-(5)-スルホ(4'-ヒドロキシ)アニリド0.3gを、N-メチルピロリドン4.5gに溶解した溶液と混合、所過した。

得られた溶液をスピンナーでシリコンウエハ上に回転塗布し、ついで80℃で1時間乾燥して5μmの塗膜を得た。この塗膜は平坦でむらがなく、かつ基板に十分密着していた。

#### 比較例1

実施例1で得たポリマ溶液(A)40gとミヒラ・ケトンおよびジエチルアミノエチルメタクリレート5.6gをN-メチルピロリドン4.5gに溶解し

感度をグレースケール法で調べた。露光は高圧水銀灯で10秒間行つた。紫外線の強度は365nmの波長域で10mW/cm<sup>2</sup>であつた。現像はジメチルアセトアミド(5部)とメタノール(2部)の混合溶媒で行ない、ついでリンス液で洗浄した。被膜が残存する最少露光段数、すなわち感度は11段であつた。

比較例1

実施例1で得たポリマ溶液(A)40gとミヒラ・ケトンおよびジエチルアミノエチルメタクリレート5.6gをN-メチルピロリドン4.5gに溶解し

特開昭60-135935(9)

た溶液を混合、濾過した組成物を実施例1と同様にしてテストした。ミヒラ・ケトンの量を0.009 gから、0.9 gまで調節して調べたところ、約0.2 g添加したところで増感効果の向上は頭打ちとなった。現像後、被膜が残存する最少露光段数、すなわち、感底は4段であつた。

#### 実施例2

実施例1で得たポリマ溶液(A)4.0 gとジメチルアミノエチルメタクリレート5.6 gを混合し、ついで、N-フェニルジエタノールアミン0.6 gと(1,2)-ナフトキノン-(2)-ジアジド-(5)-スルホ(4'-ヒドロキシ)アニリド0.2 gを、N-メチルピロリドン5 gに溶解した溶液を混合・濾過した。

実施例1と同様にしてシリコンウエハ上に塗膜を形成し、ついでこの塗膜の上に縞文様のマスクを密着させ、実施例1と同様の方法で4秒間露光し、現像・リンスしたところ、シャープな端面を持つたレリーフ・パターンを得た。このパターンを350℃、30分間熱処理することにより耐熱

性のレリーフ・パターンを得た。このパターンを200℃で1時間熱処理しても、パターンのぼやけも熱減量もなかつた。

特許出願人 東レ株式会社